

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-116511

(43)Date of publication of application : 09.05.1995

(51)Int.Cl.

B01J 20/26

C08F 2/00

C08F 2/32

C08F120/06

C08F265/02

(21)Application number : 06-252987

(71)Applicant : ELF ATOCHEM SA

(22)Date of filing : 21.09.1994

(72)Inventor : REBRE SHU R
COLLETTE CHRISTIAN
GUERIN THIERRY

(30)Priority

Priority number : 93 9311231 Priority date : 21.09.1993 Priority country : FR

(54) SUPERABSORBING ACRYLIC POLYMER WITH IMPROVED CHARACTERISTICS AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To decrease the gel time, to increase the absorption amt. by capillaries, to enhance the gel force and to decrease the content of extracts by adding a crosslinking agent to the water phase of a first acrylic monomer source material, using a specified amt. of a second monomer source material to be absorbed, and adding a specified surfactant before starting polymn.

CONSTITUTION: A method for the production of superabsorbing polyacrylate polymer powder for aq. fluids consists of a first stage to subject a first monomer source material of an acrylic acid to reverse suspension polymn. in an aq. phase in an org. solvent in the presence of an emulsifier having 8 to 12 HLB and a second stage to polymerize the second monomer source material which is preliminarily absorbed in the polymer gel obtd. in the first stage. In this method, a crosslinking agent is added to the aq. phase of the first acrylic acid monomer source material, and the second acrylic acid monomer source material is used by 1 to 1.2 weight ratio to the first monomer source material. After the second monomer material is absorbed and before the polymn. is started, a surfactant having 2 to 5 HLB is added to the reaction medium.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.09.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2767759

[Date of registration] 10.04.1998

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

10.04.2001

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-116511

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

(51) Int. Cl. °	識別記号	F I
B01J 20/26	D 7202-4G	
C08F 2/00	MCT	
2/32	MCE	
120/06	MLN	
265/02	MQM	

審査請求 有 請求項の数 7 F D (全7頁)

(21) 出願番号 特願平6-252987

(22) 出願日 平成6年(1994)9月21日

(31) 優先権主張番号 9 3 1 1 2 3 1

(32) 優先日 1993年9月21日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 591004685

エルフ アトケム ソシエテ アノニム
ELF ATOCHEM SOCIETE
ANONYME

フランス国 92800 ビュトー ラ デフ
ァンス 10 クール ミシュレ 4-8

(72) 発明者 シュ ロン ルブル

フランス国 94300 ヴァンセンヌ リュ
ヴィルボワ マルユイユ 7

(72) 発明者 クリスチャン コレット

フランス国 75005 パリ リュ ヴォー
クラン19

(74) 代理人 弁理士 越場 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 特性を改良した超吸収性アクリルポリマーと、その製造方法

(57) 【要約】

【目的】 物理的特性が改良された（特に、ゲル化時間が短く、ゲル化力が大きく、加圧下毛細管吸収量が多い）水と水性流体の超吸収性アクリルポリマー。

【構成】 第1段階の重合時に親水性が大きい界面活性剤を入れ、第2段階の重合時に親水性の小さい界面活性剤を入れる二重懸濁重合方法を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 HLBが8～12の乳化剤の存在下でアクリル酸の第1モノマー原料を有機溶剤中に水相で逆懸濁重合する第1段階と、第1段階で得られたポリマーゲルに予め吸収させた第2モノマー原料を重合する第2段階とで構成されるポリアクリル酸ポリマーの水性流体超吸収性粉末の製造方法において、

- 1) アクリル酸の第1モノマー原料の水相に架橋剤を入れ、
- 2) アクリル酸の第2モノマー原料をアクリル酸の第1モノマー原料との重量比を1～1.2にして使用し、
- 3) 第2モノマー原料の吸収後且つその重合開始前に、HLBが2～5の界面活性剤を反応媒体中に加えることを特徴とする方法。

【請求項2】 乳化剤がHLBが2～5のジ／トリステアリン酸サッカロースである請求項1に記載の方法。

【請求項3】 架橋剤がビスアクリル誘導体またはジグリシジルエーテルである請求項1に記載の方法。

【請求項4】 架橋剤がN、N-メチレンビスアクリルアミドである請求項3に記載の方法。

【請求項5】 架橋剤がエチレングリコールジグリシジルエーテルである請求項3に記載の方法。

【請求項6】 第1のアクリル酸の第1モノマー原料を有機溶剤中で水相に逆懸濁させる第1段階において、有機相に対する水相の重量比を0.7～1.1にする請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】 下記特性を有する請求項1～6のいずれか一項に記載の方法で得られる超吸収性ポリマー：

ゲル化時間	： 15～40秒
ゲル化力	： 2800パスカル以上
2 kPaでの毛細管吸収	： 30ml／g以上
5 kPaでの毛細管吸収	： 20ml／g以上
吸収能	： 50g／g以上
抽出物量	： 10%以下
微粉含有量	： 10%以下
保持力	： 28g／g以上

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は大量の水または水性流体を吸収可能なポリマー、特に逆懸濁重合法で得られるアクリルポリマーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 水吸収性アクリルポリマー材料は現在では工業的に広く使用されており、特に体液を吸収・保持するための衛生用品に用いられている。超吸収性ポリアクリレート粉末を逆懸濁法で製造する方法はフランス国特許第2,367,083号に記載されている。この方法では、架橋剤の非存在下でHLBが3～6の乳化剤を用いて脂肪族溶剤中に予め懸濁させた水溶液のアクリレートを重合する。ポリマー粉末の性能はHLBが8～12の乳化剤

を用いると良くなる（欧州特許第36,463号）。これら2つの方法で得られる製品の最も明らかな差は第1の方法では球状のポリマー粉末が得られ、第2の方法では形状が不規則な粒子状ポリマー粉末が得られる点にある。

【0003】 欧州特許第0,441,507号には2段階にした改良方法が記載されている。この第1段階ではアクリル溶液を逆懸濁重合でゲルとし、次にこのゲルに第2のモノマー材料を吸収させ、予め作ったゲル中でモノマーを重合させる。しかし、この方法で得られる吸収性ポリマーはゲル化時間（T. P. G.）が長過ぎるか、T. P. G. に許容可能であるとしても、その他の物理特性または抽出物含有量が良くないため、工業的に重要な分野の要求に応えることはできない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は上記欠点を解決して、ゲル化時間が短く、毛細管吸収量が大きく、ゲル化力が強く、しかも、抽出物含有量が少ない吸収性ポリマー粉末の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、HLBが8～12の乳化剤の存在下でアクリル酸の第1モノマー原料を有機溶剤中に水相で逆懸濁重合する第1段階と、第1段階で得られたポリマーゲルに予め吸収させた第2モノマー原料を重合する第2段階とで構成されるポリアクリル酸ポリマーの水性流体超吸収性粉末の製造方法において、

- 1) アクリル酸の第1モノマー原料の水相に架橋剤を入れ、
- 2) アクリル酸の第2モノマー原料をアクリル酸の第1モノマー原料との重量比を1～1.2にして使用し、
- 3) 第2モノマー原料の吸収後且つその重合開始前に、HLBが2～5の界面活性剤を反応媒体中に加えることを特徴とする。

【0006】

【作用】 本発明方法は二重重合方法である。二重重合方法とは、HLBの高い（HLBが8～12）界面活性剤を用いて有機溶剤中に逆懸濁した水溶液状の第1モノマー原料（原料I）を重合させる第1段階と、第1段階で得られたポリマーゲルに第2モノマー原料（原料II）を吸収させた後、ゲル中で重合させる第2段階とで構成される方法を意味する。

【0007】 本発明の特徴は下記要素の組み合わせにある：

- 1) 第1重合原料中に架橋剤を存在させる。
- 2) 第2段階でゲルに吸収させるアクリルモノマー原料の量を大幅に増やす。
- 3) 第2モノマー原料がゲルが吸収された後で、しかも、その重合前に、反応媒体中にHLBの低い界面活性剤を導入する。

【0008】 第2モノマー原料の吸収後で且つその重合

前に用いる界面活性剤のHLBは約2～5にする必要がある。この要求に合ったものは脂肪酸、グリセロール、ソルビトールまたはサッカロースのエステルである。サッカロースのジ/トリステアレートが好ましい。

【0009】従来の二重重合方法では、第1段階と第2段階で用いるモノマー、正確にはアクリルモノマーの量は、「原料II/原料I」の重量比で表した場合、約1/2である。それ以上にするとは反応装置内で反応物が塊になってしまうため不可能であった。

【0010】本発明では「原料II/原料I」の重量比は1～1.2になる。この比が使用できるようになった条件は原料Iに架橋剤を加えたためである。この目的で利用できる化合物は α 、 β -不飽和カルボン酸またはの誘導体ポリマーを架橋可能な任意の化合物である。そのような化合物は当業者に周知であり、例えば欧州特許出願公開第0,176,664号に記載のリストの中から容易に見つけることができる。好ましい架橋剤はビスアクリルの誘導体で、特にN,N-メチレンビスアクリルアミドとジグリシジルエーテル型の化合物、特にエチレングリコールジグリシジルエーテルである。また、この架橋剤を原料IIへ加えることも好ましい。

【0011】従来の2段階逆懸濁重合方法では原料IIの吸収を低温で行う必要があった。そうでないと、第1段階でアクリル水溶液を逆懸濁させるのに用いた界面活性剤が活性を維持し、原料IIの逆懸濁が起こり易くなって、予め作ったゲルへの吸収が悪くなる。これは工業的に実施する際の大きな制約になる。

【0012】本発明方法ではこの点はそれほど厳格ではなく、周囲温度に近い温度で実施でき、第1段階の界面活性剤を正しく選択すれば実施温度を40℃に上げることができる。第1段階の重合後の反応装置内の反応物の温度を通常約40℃なので、この冷却にはかなりの時間を必要とする。従って冷却時間が不用になることは工業的には大きな利点であり、製造サイクルが大幅に短くなる。結果的には、従来法の20℃から40℃にするだけで生産性が大幅に向上する。

【0013】本発明ではアクリル材料のゲル含有量が大きくなる、すなわち、第1段階での有機相に対する水相の比が大きくなるという利点もある。従来方法では、第1段階の逆懸濁の水相/有機相の比が0.4～0.6になると不安定性になるため、この比を大きくすることはできない。本発明方法では、架橋剤を使用することによって重合を制御できるので、水相/有機相の比を0.7～1.1に上げることができる。

【0014】上記の新規な方法を用いることによって、下記特性を有する超吸収性ポリマー粉末が得られる：

ゲル化時間 : 15～40秒
ゲル化力 : 2800パスカル以上
2 kPaでの毛細管吸収 : 30ml/g以上
5 kPaでの毛細管吸収 : 20ml/g以上

吸収能 : 50g/g以上
抽出物量 : 10%以下
微粉含有量 : 10%以下
保持力 : 28g/g以上

本発明の他の対象はこの新規生成物にある。この生成物は女性の生理用品および成人の尿失禁用品としてそのまま使うことができる。

【0015】

【実施例】下記の実施例は以下の段階に分けられる：

- a) 溶剤相の調製
- b) モノマー水相 (原料I) の調製
- c) このモノマーの懸濁と重合I
- d) モノマー水相 (原料II) の調製
- e) 原料IIの吸収と重合II
- f) ポリマーの分離。

【0016】本発明で得られた超吸収性粉末の特性は当業者に周知の方法によってを評価した。以下、それらを簡単に説明する

塩水の吸収能

- 20 200 gの0.9%塩化ナトリウム水溶液に超吸収性粉末1 gを分散し、2時間攪拌する。わずかに傾斜(15°)させた75 μ mメッシュの篩で濾過し、30分後に秤量する。濾紙上に保持された膨張後の粉末の重量をpとすると、吸収能はp-1で表される。

【0017】ゲル化時間 (T.P.G.)

- 30 600回/分で回転するマグネチック攪拌器を備えた容量200mlのビーカ(内径=55mm)中に温度20℃で0.9%塩化ナトリウム水溶液100mlを入れ、次に、超吸収性粉末3gを直ちに投入する。攪拌作用下で液体に形成された滴が消えるのに必要な時間を測定する。秒で表されるこの時間がT. P. G. である。

【0018】ゲル化力

- 40 マグネチック攪拌器を備えたビーカ中に0.9%塩化ナトリウム水溶液58gを入れ、それに超吸収性粉末2gを添加し、攪拌作用で初期に形成されたビーカの表面の滴が内容物のレオロジー変化によって消えて平らになるまで攪拌を続ける。次に、日本電気株式会社(Electric Corporation of Japan)から市販の「ネオークルドーメータ(neo-crud-meter)」M-302を用いてゲルの弾性率(ここではN/m²で表される)を測定する。

【0019】圧力下での毛細管吸収

2枚の不織布のシートの間に超吸収性粉末を配置し、不織布を介して2 kPaまたは5 kPaの圧力を加えた状態で塩水の毛細管現象による吸収を調べる原理。実験装置と操作方はフランス国特許第2,602,775号に記載のものをを用いた。

【0020】抽出物量

- 50 トリトン(Triton) (ローム&ハース(Rohm & Haas)社の登録商標) X100の1%溶液15gと、二水和塩化カルシウム1.8gと、六水和塩化マグネシウム3.6gと、6.00

0 mlの蒸留水とからなる水溶液で代用した合成尿で抽出可能なポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウムおよび各種モノマーの含有量を絶対最終ポイント式電位差計で定量する。1.2gの超吸収性粉末を225 mlの合成尿に入れ、室温で500 rpmの機械的攪拌を加えながら16時間放置した後に、50 μ mのメッシュの篩で濾過し、得られた溶液で定量する。

【0021】実施例1（欧州特許第0,441,507号記載の従来法）

a)段階

固体または液体の反応物の供給装置と、攪拌器と、中性ガスの掃気装置と、温度センサと、加熱/冷却装置とを備えた容量1リットルの反応装置中で、80℃、800 rpmの攪拌下、0.2リットル/分の窒素流下に、日本油脂株式会社(Nippon Oil and Fats Co.)からLP20Rの名称で市販のモノラウリン酸ソルビタン0.97gをヘプタン385 g中に溶解する。混合物を30℃にする。

b)段階

アクリル酸の80重量%水溶液92gをソーダ石鹼の20.1%の溶液152.6gで中和する。過硫酸カリウムの5%水溶液2.2gを添加する。この作業は約15℃の温度で行う。

【0022】c)段階

0.2リットル/分の窒素掃気下で上記反応装置に800 rpmの攪拌下で予め調製した上記水相を少しずつ導入して、ヘプタン中で逆懸濁させる。温度を70℃にして重合させる。30分間この温度に維持した後、温度を10℃にする。

d)段階

上記作業中に、別に、アクリル酸の80重量%水溶液46gをソーダ石鹼の20.1%水溶液76.3gで中和し、次に、5%過硫酸カリウム水溶液1.1gを添加する。モノマー原料IIを構成するこの水相を約10℃の温度で調製する。

【0023】e)段階

反応装置の攪拌を800 rpmに維持し、窒素掃気を0.2リットル/分に維持したまま、約15分かけて原料IIを入

れ、さらに5分間攪拌を続ける。その後、温度を70℃にして第2段階の重合を行う。重合は30分間行う。

f)段階

ヘプタンと水の大部分とを蒸留で除去する。次に、反応装置中にエチレングリコールジグリシジルエーテルの2%水溶液（日本油脂株式会社、Nippon Oil and Fats Co.）からE 100の名称で市販の化合物8.3gを添加し、乾燥を続ける。最終的に超吸収性粉末97.2gが得られる。その粒子の粒径は800 μ mである。アクリル酸に対する収率は72%である。

【0024】実施例2（比較例）

a)段階：実施例1と同じ。

b)段階：実施例1と同じ。

c)段階：実施例1と同じ。

d)段階

上記作業中に、別に、アクリル酸の80重量%水溶液92gをソーダ石鹼の20.1%溶液139.4gで中和する。次に、過硫酸カリウムの1%水溶液5.5gを加える。上記実施例と同様に、モノマー原料IIを構成するこの水相を約10℃の温度で調製する。

【0025】e)段階

反応装置の攪拌を800 rpmに維持し、窒素掃気を0.2リットル/分に維持したまま、約15分かけて原料IIを入れ、さらに5分間攪拌を続ける。その後、三菱化学食品工業株式会社(Mitsubishi Chemical Food Ind. Co.)からS370の名称で市販の製品であるジ/トリステアリン酸サッカロースの10%水溶液7.36gを入れ、上記実施例と同様に、温度を70℃にして第2段階の重合を行う。重合は30分間行う。

【0026】f)段階：実施例1と同じ。

最終的に超吸収性粉末129gが得られる。アクリル酸に対する収率は71.3%である。以上の試験結果は〔表1〕で比較することができる。

【0027】

〔表1〕

試 験	実施例 1	実施例 2
吸収能 (g/g)	57	56
保持力30 (g/g)	27	26
T. P. G. (秒)	5	6
ゲル化力 (Pa)	2700	2500
抽出物量 (%)	15	17
2 kPaでの吸収(ml/g)	22	21
5 kPaでの吸収(ml/g)	17	17
平均粒径 (μm)	237	240
< 100 μm (%)	18.7	16

【0028】実施例3および4

原料Iを逆懸濁した有機溶剤の量を大幅に減らして実施例2の結果を向上させる。これは原料Iに架橋剤を加えることによって実現できる。実施段階は下記の通り：

a) 段階

実施例2と同様であるが、攪拌器の回転速度は 500 r p mにし、n-ヘプタンの量を 264 gとし、モノラウリン酸ソルピタン量は 0.5 gにした。

b) 段階

実施例2と同様であるが、エチレングリコールジグリシジルエーテル (E100)の2%溶液0.92 gをさらに添加した。

【0029】c) 段階

実施例2と同様であるが、作業の終りに、反応装置の温度を実施例3では10℃に、実施例4では40℃にした。

d) 段階

実施例2と同様であるが、原料IIはエチレングリコールジグリシジルエーテル(E100)の2%溶液0.92 gをさらに含んでいる。中和後、温度を実施例3では10℃、実施例4では40℃にした。

e) 段階

ジノトリステアリン酸サッカロースの導入を含めて実施例2と同様にこの段階を実行する。

f) 段階：実施例2と同じ

30 【0030】最終的に得られる超吸収性粉末は実施例3では 155 g、実施例4では 164.4 gである。アクリル酸に対する収率は各々87%、90.1%に対応する。得られた結果は、実施例1の結果と比較して、〔表2〕にまとめて示した。

【0031】

〔表2〕

実施例	1	3	4
温度II (°C)	10	10	40
SAP (g) 生成量 理論量	97.2 135.7	155 180.9	164.4 180.9
吸収能 (g/g)	57	56	57
保持力30 (g/g)	27	30	30
T. P. G. (秒)	5	25	21
ゲル化力 (Pa)	2700	2850	3000
抽出物量 (%)	15	8	6.4
2 kPaでの吸収(ml/g)	22	32	37
5 kPaでの吸収(ml/g)	17	21	23
平均粒径 (μm)	237	255	220
< 100 μm (%)	18.7	7.5	8.4

【0032】実施例5（対照例）
 実施例4の操作を繰り返したが、e）段階でジノトリス
 テアリン酸サッカロースは導入しなかった。その結果、30
 温度が上昇して重合が開始すると反応装置が塊りになっ
 て試験を中断しなければならなかった。

【0033】実施例6

実施例4の操作を繰り返したが、a）段階で、回転速度
 は 300 r p mにし、モノラウリン酸ソルビタンの量は0.
 67 gに維持した。結果は〔表3〕に示す。吸収性粉末量
 および収率の数値は実施例4に似ている。

【0034】

〔表3〕

実 施 例	4	6
生成量	164.4	155.7
収率 (%)	91	86
吸収能 (g/g)	57	55
保持力30 (g/g)	30	28
T. P. G. (秒)	21	28
ゲル化力 (Pa)	3000	3000
抽出物量 (%)	6.4	5.7
2 kPaでの吸収(ml/g)	37	36
5 kPaでの吸収(ml/g)	23	28
平均粒径 (μm)	220	240
< 100 μm (%)	8.4	8.0

フロントページの続き

(72)発明者 ティエリー ゲラン
フランス国 93100 モントルユイユ リ
ユ ウージェヌ ヴァルラン 14